

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-176323

(43)Date of publication of application : 14.07.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

H01M 4/02

(21)Application number : 05-346212

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 21.12.1993

(72)Inventor : KUBOTA SHUJI

(54) ELECTROLYTIC SOLUTION AND NEGATIVE ELECTRODE FOR LI SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrolytic solution and a negative electrode capable of forming a Li secondary battery excellent in the charge/discharge efficiency, discharge capacity, and charge/discharge cycle life and rarely generating LiOH on the surface of the negative electrode.

CONSTITUTION: Carbon dioxide is dissolved in an electrolytic solution dissolved with lithium salt in a nonaqueous solvent. The surface is coated with lithium carbonate 2. Even when Li ion-conductive lithium carbonate 2 is generated or exists on the surface of the negative electrode and moisture exists in the electrolyte, the inhibition of the battery reaction due to the generation or existence of LiOH can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-176323

(43) 公開日 平成7年(1995)7月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M 10/36 | A | | | |
| 4/02 | D | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-346212

(22) 出願日 平成5年(1993)12月21日

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 久保田 修司

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電
線工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤本 勉

(54) 【発明の名称】 Li二次電池用電解液及び負極

(57) 【要約】

【目的】 充放電効率、放電容量、充放電のサイクル寿命等に優れるLi二次電池を形成できる、負極表面にLiOHが生成しにくい電解液と負極を得ること。

【構成】 非水溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液に二酸化炭素を溶存させたLi二次電池用電解液、及び表面を炭酸リチウムで被覆(2)してなるLi二次電池用負極(1)。

【効果】 Liイオン伝導性の炭酸リチウムが負極表面に生成ないし存在して電解液中に水分が存在してもLiOHの生成ないし存続による電池反応の阻害を防止できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液に、二酸化炭素を溶存させたことを特徴とするLi二次電池用電解液。

【請求項2】 表面を炭酸リチウムで被覆してなることを特徴とするLi二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

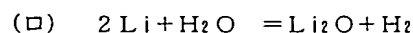
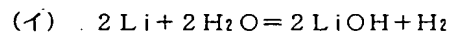
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、負極表面に水酸化リチウムが生成しにくくて充放電効率、放電容量、充放電のサイクル寿命等に優れるLi二次電池を形成できる電解液及び負極に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、Li二次電池の形成に用いる電解液としては、有機溶媒等の非水溶媒にリチウム塩を溶解させたものが知られていた。しかしながら、充放電の繰返しで充放電効率が低下し、放電容量も低下して充放電のサイクル寿命に乏しい問題点があった。またリチウムやリチウム合金を負極に用いた場合には表面にデンドライトが生成、成長しやすく電池機能の著しい低下やセパレータ（電解液層）貫通による正・負極間の短絡を生じさせる問題点があり、炭素系負極の場合にもその負極性能の低下が著しい問題点があった。

【0003】本発明者は、前記の問題点を克服するために鋭意研究を重ねるなかで、かかる充放電効率の低下等の問題は負極にLiOH等が生成するためであることを究明した。すなわちリチウムやリチウム合金系、又はリチウムを層間にインターカレートするようにした炭素系等の負極表面にLiOHやLi₂Oが生成し、しかもLiイオン伝導性のLi₂OよりもLiイオンを伝導しないLiOHが圧倒的に生成して負極表面での充放電を阻害し、リチウムやリチウム合金系負極の場合にはLiOHの生成で充放電が阻害されない表面部分に電流が集中してデンドライトが生成、成長しやすくなり、炭素系負極の場合にはLiOHの生成による負極容量の減少でインターカレートできないLiイオンが電極表面に電析することを究明した。さらにLiOH等の生成は、リチウムないしそのイオンが電解液中に存在する微量の水、通常20～50ppm程度の水と下式（イ）、（ロ）の如く反応するためであることも究明した。



【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、充放電効率、放電容量、充放電のサイクル寿命等に優れるLi二次電池を形成できる、負極表面にLiOHが生成しにくい電解液と負極を得ることを目的とする。

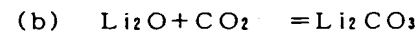
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液に、二酸化炭素を溶存させ

たことを特徴とするLi二次電池用電解液、及び表面を炭酸リチウムで被覆してなることを特徴とするLi二次電池用負極を提供するものである。

【0006】

【作用】電解液に二酸化炭素を溶存させることにより、下式（a）、（b）で表される反応に基づいてLiOH及びLi₂OがLi₂CO₃へと変化し、これにより負極表面に発生した電池反応阻害物質のLiOHのLiイオン伝導性であるLi₂CO₃への変質によりその部分での充放電も可能となって充放電効率、放電容量、充放電のサイクル寿命等に優れるLi二次電池を形成することができる。



【0007】なお前記の式（a）では水を生成するが、上記した式（イ）と前記式（a）の反応の繰返しで負極表面での炭酸リチウムによる被覆部分が漸次増大して負極表面の全体を被覆するに到り、これにより元の負極部分が電解液と直接接触しなくなるので上記式（イ）のLiOH生成反応等が停止する。

【0008】前記において、電解液中の水をなくすことによってもLiOHの生成を防止しうることがわかるが、上記した如く20～50ppm程度の微量の水の存在でLiOHは生成し、電解液中の水をかかえる水準以下にすることは実質的に困難であり、また外部からの混入も起こりうるから、本発明は電解液中の水の存在を許容する実用上頗る有利な意義を有する。

【0009】

【実施例】本発明の電解液は、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液に二酸化炭素を溶存させたものであり、本発明の負極は表面を炭酸リチウムで被覆したものである。その負極の例を図1、図2に示した。1が負極、2が炭酸リチウムの被覆層である。図例より明らかな如く、炭酸リチウムの被覆層は少なくとも負極の電解液と接触する部分に設けられていればよい。

【0010】電解液における非水溶媒としては、リチウム塩を解離する、水でない適宜な溶媒を用いる。その例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スルホラン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、蟻酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等を1種又は2種以上用いたものなどがあげられる。

【0011】リチウム塩としては、Li（錯）イオンを解離する適宜なリチウム化合物を用いる。その例としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiIなどがあげられる。リチウム塩の使用量は、非水溶媒1リットルあたり0.1～3モルが一般的であるが、これに限定されず目

的とする電池性能等に応じて適宜に決定してよい。

【0012】二酸化炭素の溶存は、例えば電解液に炭酸ガスをバブリングする方式や電解液に炭酸ガスを接触させて圧力を加える方式などの適宜な方式にて行うことができる。溶存させる量は少なくとも、電解液中の水との反応で生成する LiOH 等を Li_2CO_3 に変化させる量、ないし負極の必要面積を被覆するのに要する Li_2CO_3 を生成させる量である。一般には、電解液中に二酸化炭素が残存しても支障がないことから過剰量の二酸化炭素が溶存させられる。

【0013】電解液の形成は、例えば所定量のリチウム塩を溶解させた非水溶媒に二酸化炭素を溶存させる方式や、二酸化炭素を溶存させた非水溶媒にリチウム塩を溶解させる方式などにより行うことができる。その場合、必要に応じ2-メチルフラン、チオフェン、ピロール、クラウンエーテル等のデンドライト成長抑制剤や、1,4-ジシアノブタン、1,4-ジシアノ-2-ブテン、サクシノニトリルの如きシアノ基含有化合物からなる電解液分解抑制剤（充電電圧の向上）などの添加剤を配合することもできる。電解液の形成に際しては蒸留精製したものをを用いるなど水の含有量を可及的に少なくすることが好ましい。

【0014】本発明の電解液は、 Li 二次電池を形成するためのものであるが、形成する Li 二次電池についてはかかる電解液を用いる点を除いて特に限定はない。従って正極や負極等の形成材について特に限定はないし、また電池形態等についても特に限定はない。電解液は、形成目的の電池形態等に応じてそのまま用いる方式や、支持体に保持させた方式などの適宜な方式で用いることができる。

【0015】ちなみに正極としては、例えば MnO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_w\text{Co}_{1-x-y}\text{M}_x\text{P}_y\text{O}_{2+z}$ （ただし、 M は1種又は2種以上の遷移金属、 w は $0 < w \leq 2$ 、 x は $0 \leq x < 1$ 、 y は $0 < y < 1$ 、 z は $-1 \leq z \leq 4$ である。）、あるいは Li ないし $\text{Li} \cdot \text{Co}$ のリン酸塩及び／又は Co ないし $\text{Li} \cdot \text{Co}$ の酸化物を成分として1モルの Li あたり0.1モル以上の Co と0.2モル以上の P を含有するもの等を活物質とするものなどがあげられる。

【0016】また負極としては、例えばリチウムやリチウム合金からなる電極やリチウムを層間にインターカレートするようにした炭素系電極などがあげられる。リチウム合金としては、例えば Li と Al 、 Mg 、 Pb 、 Sn 、 In 、 Bi 、 Ag 、 Ba 、 Ca 、 Hg 、 Pd 、 Pt 、 Sr 等の金属や C との2元又は3元以上の適宜な合金を用いることができる。また必要に応じて Si 、 Cd 、 Zn 、 La 等を添加したものなどや、 Li と Pb の合金に La 等を添加して機械的特性を改善したものなども用いる。

【0017】さらにコイン型やボタン型の電池、あるいはテープ状物の正・負極を巻回した形態の電池などを形成する場合に、正・負極間に介在させるセパレータの形

成も例えばポリプロピレン等からなる多孔性ポリマーフィルムやガラスフィルター、あるいはゲル状物質等に電解液を含浸させたり、充填する方式などの従来に準じた適宜な方式で行うことができる。

【0018】なおテープ状の正・負極は、例えば活物質を必要に応じてアセチレンブラックやケッチェンブラック等の導電材料及びポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン、ポリオレフィンオキッドやポリビニルアルコール、あるいは固体電解質等の結着剤と共にキャストリング方式や圧縮成形方式、ロール成形方式などの適宜な方式で成形する方式などにより形成することができる。またかかる正・負極を、集電体テープに半田付け、ろう付け、超音波溶接、スポット溶接、バインダ樹脂による塗布付着等の適宜な方式で接着して用いることもできる。

【0019】前記の集電体テープとしては、例えば銅、アルミニウム、銀、ニッケルなどの導電性テープが用いられる。かかる集電体テープは、例えばニッケルや鉄などのリチウムと反応しにくい導体又は／及び銀、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、インジウム、鉛、白金、パラジウム、スズなどの液体リチウムと親和性の導体で被覆されているもよい。

【0020】なお前記において、本発明の表面を炭酸リチウムで被覆してなる負極を予め形成してそれを Li 二次電池の負極とする場合には、二酸化炭素を溶存しない電解液も用いる。かかる負極の形成は、例えば上記した二酸化炭素溶存電解液使用の Li 二次電池に準じた系で負極をメッキ処理する方式などにより行うことができ、その被覆厚は $10 \sim 1000 \text{ \AA}$ 程度が通例であるが、これに限定されない。

【0021】形成した Li 二次電池に対する充電は、一定電流を連続して通電する方式やパルス電源を用いてパルス電流を供給する方式などの適宜な方式にて行うことができる。パルス電流による充電方式では、通電・停止が繰り返されるため濃度変化が抑制されてデンドライトがより成長しにくい利点がある。

【0022】実施例1

蒸留精製したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの $50/50$ （体積比）混合溶媒に 80°C で24時間真空乾燥処理した LiBF_4 を1モル／ 1 の濃度で溶解させ、そのカールフィッシャー水分計による測定で 20 ppm 以下の溶液に 100 ml に、水分量が 0.1 ppm 以下の高純度の炭酸ガスを 100 ml/分 の流量で1時間バブリングして（室温）炭酸ガスを溶存させ、電解液を得た。

【0023】前記の電解液を厚さ及び直径が $25 \mu\text{m}$ の多孔性ポリプロピレンフィルムに含浸させてセパレータを形成し、そのセパレータの上下に正極と負極を配置してコイン型の Li 二次電池セルを形成した。

【0024】なお前記において正極は、炭酸リチウムと

5

塩基性炭酸コバルトとリン酸含有率85%のリン酸水溶液を $\text{Li}:\text{Co}:\text{P}=1:0.5:0.5$ の原子比で混合し、それをアルミナ製坩堝に入れて900℃で24時間加熱処理し、リチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩とコバルト酸化物の混合物(活物質)を形成し、それをボールミルで粉碎して粒径20 μm 以下の粉末とし、その粉末8重量部、アセチレンブラック1重量部及びポリフッ化ビニリデン1重量部を混合してその100mgをニッケルメッシュ上にプレス成形し、直径20mmの円板状正極としたものであり、負極は厚さ0.2mmの金属リチウムシートを直径20mmに打ち抜きその片面にニッケルメッシュを圧着して円板状負極としたものである。

【0025】実施例2

炭酸ガスを溶存しない電解液を用いて実施例1に準じL*

6

*Li二次電池セルを形成し、そのセル内に実施例1と同じ炭酸ガスを満たして3atmの圧力を加え、炭酸ガス溶存の電解液からなるLi二次電池セルを得た。

【0026】比較例

炭酸ガスを溶存しない電解液を用いたほかは実施例1に準じてLi二次電池セルを形成した。

【0027】評価試験

実施例、比較例で得たLi二次電池セルに充放電電流0.5mA、充電電圧4.2V、放電電圧3.0Vの条件下で充放電を繰り返してサイクル特性を調べ、その結果を表1に示した。なお表1では、実施例1の場合の1サイクル目を100とし、これを基準に他の場合を評価した。

【0028】

【表1】

| | 放電容量 (%) | | | | |
|------|----------|----|-----|-----|-----|
| | 1 | 50 | 100 | 200 | 300 |
| 繰返回数 | | | | | |
| 実施例1 | 100 | 98 | 95 | 92 | 90 |
| 実施例2 | 100 | 99 | 96 | 95 | 93 |
| 比較例 | 98 | 96 | 91 | 86 | 81 |

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、Liイオン伝導性の炭酸リチウムが負極表面に生成ないし存在して電解液中に水分が存在しても LiOH の生成ないし存続による電池反応の阻害を防止でき、充放電効率、放電容量、充放電のサイクル寿命等に優れるLi二次電池を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】負極の実施例を示した断面図

【図2】他の負極の実施例を示した断面図

【符号の説明】

1：負極

2：炭酸リチウムの被覆層

【図1】



【図2】

